

1

2

## ⑤4ハイドロタルサイトの製法

②特 願 昭41-48349

②出 願 昭41(1966)7月25日

②発 明 者 玖村照彦

高松市屋島田西町字丸山502

同 今滝則男

高松市福岡町2の25の8

同 蓮井勝行

香川県大川郡寒川町神前1692

同 井上武雄

香川県大川郡長尾町造用乙井

297

同 安富公明

香川県大川郡長尾町造用761

⑦出 願 人 協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2の55

代 理 人 弁理士 小林正雄

## 発明の詳細な説明

本発明は制酸剤又は薬用賦形剤として有用なハイドロタルサイト又はこれを主成分とする生成物の製法に関する。

理想的制酸剤の条件としては、速効性であつて、服用後胃液のpHを1分以内に3程度まで上昇せしめ、かつpH 3～5の間に長時間保つこと、過剰に服用しても胃液をアルカリ性としなないこと、便秘、下痢、アルカローシスなどを起こさないこと、ペプシンにより制酸性が阻害されないこと、水分や温度により制酸性が変化しないこと等があげられている。

これらの条件に適するものとして、従来は水酸化アルミニウムを中心として制酸剤の探究が行なわれた。しかるに水酸化アルミニウム・ゲルの製造直後のものはX線の無定形で、酸に対する反応性もよく、ペプシンによる阻害も少ないが、時日の経過と共に又は乾燥品とした場合に対酸反応性が低下し、ペプシンによる阻害の増大がみられ、

また結晶化するものが多い。これを防止ないし抑制するため有機酸、アミノ酸、蛋白質、糖類等を加える方法のほか、いわゆる共沈系制酸剤も開発されたが、これらの方法では制酸性のないもの又はこれを低下させるものを添加するため製品は高価となり、かつ1g当りの制酸性が低下する。また水酸化アルミニウムの経時的な対酸反応性の低下の防止も充分とはいえない場合もある。

本発明者らは、水酸化アルミニウム・ゲルのように無定形ではなく、結晶性物質である合成ハイドロタルサイトが上記の欠点を有せず、理想的制酸剤に近いことを見出した。

ハイドロタルサイトは

$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  なる組成の鉱物であるが、従来ハイドロタルサイトの製造については、酸化マグネシウムとγ-アルミナとの混合物又は硝酸マグネシウムと硝酸アルミニウムとの混合物からの熱分解生成物に、ドライアイス又は炭酸アンモニウムを添加し、325℃以下で全

圧力136～1360気圧の加圧下に合成する方法が発表されている(Am. J. Sci., Vol. 251, 350～353(1953))。本発明者らはこの方法の改良について研究の結果、特に加圧を要しないで容易にハイドロタルサイトを合成し得る方法を完成した。

本発明は、アルミニウム源としての水酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウム・炭酸アルカリ複合体あるいは反応に際してこれらを生成する物質と、マグネシウム源としての酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム又は炭酸マグネシウムあるいは反応に際してこれらを生成する物質とを混合して加熱反応せしめ、その際CO<sub>2</sub>を含まない原料を用いた場合は炭酸ガス又は炭酸塩を添加することを特徴とする、ハイドロタルサイトの製造法である。

本発明によつて得られるハイドロタルサイトは、マグネシウム含量が多いにもかかわらず、その1gを水50mlに懸濁させた液のpHは、8.8～

3

4

8.4で、N/10塩酸100ml中に2gを投入した時のpHは5~6である。また人工胃液(0.068N塩酸)150ml中にその1gを投入し、10分間攪拌後毎分2mlの割合で連続的に人工胃液を注加すると、2.0~3.0秒でpHは3.0に達し、最高PHは約4.1、pH 3.0以上を維持する時間は約2.5時間で、制酸剤として好適である。なお人工胃液中にペプシンを添加しても、またハ※

※イドロタルサイトを沸騰水中で3時間加熱したのちも上記の効果に変化はない。また本物質は、錠剤する場に低圧でも硬度の大きい錠剤を与えるので、医薬品などの賦形剤としても有用である。  
5 本発明によつて得られるハイドロタルサイトの制酸性および圧縮性は、従来の制酸剤および賦形剤のそれと比較すると、下記表に示すとおり優れている。

第 1 表

## 制 酸 性

制 酸 剤	制酸度 (ml)	立上り時間 (秒)	最高 pH	延び時間 (分)
ハイドロタルサイト	278	12	4.15	139
乾燥水酸化アルミニウムゲル	296	300	3.8	120
炭酸カルシウム	195	9	5.8	78
炭酸マグネシウム	207	10	7.6	87
重 曹	119	3	6.2	23
アルミニウムグリシネート	175	60	3.8	53
マグネシウムトリシリケート	105	480	3.7	12

注) 立上り時間はpH 3.0に達するに要する時間、延び時間はpH 3.0以下になるまでの時間を示す。制酸度は製品1gの中和に要する0.1N塩酸のml数で示す。

第 2 表

## 圧 縮 圧 (硬度 kg)

圧縮圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	318	636	955	1274	1911
ハイドロタルサイト	14.2	>25	"	"	"
乾燥水酸化アルミニウムゲル	2.4	6.0	11.2	16.8	>25
結 晶 乳 糖	0	0	0.9	1.8	2.8
ア ビ セ ル	12.3	19.8	>25	"	"

注) 硬度はストロングコブ硬度計による測定値である。アビセルは旭化成工業社製微結晶セルロースである。

本発明により得られる物質のX線回析図はハイ45ドロタルサイトのそれと一致する。原料物質の仕

5

込み割合の変化により、ハイドロタルサイトのみから成るものでない製品が得られる場合もあるが、そのような製品もハイドロタルサイトを主成分とする限り制酸剤として有用である。

本発明の方法にしたがい水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルカリ複合体、珪酸塩などとの共沈物もしくは混合物を得ようとする場合は、ハイドロタルサイトを生成するために必要な原料物質のほかに、上記の物質又はこれを生成する原料物質の適量の存在下に反応せしめ、あるいは生成したハイドロタルサイトに上記の物質を混合することができる。

以下に本発明の実施態様について述べる。下記の各方法において原料としてのAl及びMgのモル比は約2対6である。しかし例えば水酸化アルミニウムゲルを過剰に使用するとそれが残存する製品が得られるが、制酸剤としての用途には差しつかえない。反応終了後は要すれば得られた懸濁物質を水洗、乾燥して製品とする。

原料の1つとして水酸化アルミニウムを用いる場合には、水酸化アルミニウムのスラリーに中性炭酸マグネシウムを加え、反応混合物の試料を顕微鏡下に観察して炭酸マグネシウムの結晶が消失するまで加熱すれば、ハイドロタルサイトが生成する。この方法で中性炭酸マグネシウムの代わりに塩基性炭酸マグネシウムを用いる場合は、加熱はわずかに加温する程度でよく、また反応中に特に加熱しなくても、製品の乾燥に比較的長時間をかけることにより、ハイドロタルサイトが生成する。これら2つの方法においては生成物を特に水洗する必要はない。

前記の方法において炭酸マグネシウムの代わりに反応によりマグネシウムの炭酸塩を生成する物質例えば水酸化マグネシウムもしくは酸化マグネシウムと重炭酸アルカリを用いてもよい。また炭酸アルカリを用いることもできる。この場合重炭酸アルカリもしくは炭酸アルカリの水酸化アルミニウムに対するモル比は1:1以上とすることが好ましい。反応温度は60℃以上が好ましく温度が高い程、また炭酸アルカリに比して重炭酸アルカリを用いた場合の方がハイドロタルサイトを生成しやすい。またこの場合炭酸アルカリを使用せず、その代わりに炭酸ガスを吹き込み、次いで加温してもよい。

6

さらに水酸化マグネシウムもしくは酸化マグネシウムの代わりに、可溶性マグネシウム塩を用いてもよい。この場合はマグネシウム塩の溶液と炭酸アルカリとを混合反応せしめてマグネシウムの炭酸塩を生成させる。水酸化アルミニウムは、反応のはじめから加えておいても、また炭酸マグネシウム生成反応の進行中に粉末状で又はスラリーとして添加してもよい。反応を50℃以下で行なった場合は、反応終了後更に60℃以上で加温熟成することが適当である。

反応に際して水酸化アルミニウムを生成するアルミニウム源の物質としては、例えば硫酸アルミニウムなどの可溶性アルミニウム塩と炭酸アルカリ、水酸化アルカリなどを溶液として用いてもよい。この場合水酸化アルミニウムの生成は加熱下に行なつてもよく、常温反応後に加熱してもよい。また加熱前に反応懸濁液を洗浄し、不純物を除いたのち加熱熟成せしめてもよい。また水酸化アルミニウムと炭酸アルカリとから成る錯化合物(以下水酸化アルミニウム・炭酸アルカリ複合体と呼ぶ)を用いてもよい。このような錯化合物の例としては、特公昭33-462号公報に記載の方法によつて製造されるものがあげられる。水酸化アルミニウム・炭酸アルカリ複合体は水酸化アルミニウムに比して極めて安定であるため、これを用いた場合は反応条件の選択が容易となる利点がある。例えば水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウムもしくは酸化マグネシウムとを含む懸濁液に炭酸ガスを通じる方法においては、加熱により水酸化アルミニウムの一部が反応性を失うことを考慮して、低温で炭酸ガスを吸収せしめたのちに70℃以上に加温することが望ましく、50℃以上で炭酸ガスを吸収させる場合は、特に高温において安定な水酸化アルミニウムを使用し、あるいは高温処理を短時間ですませるようにすべきである。しかるに水酸化アルミニウム・炭酸アルカリ複合体を用いる場合は、これと水酸化マグネシウムもしくは酸化マグネシウムとを懸濁液とし、50℃以上沸騰するまでの温度で加熱しつつ、炭酸ガスを通じて反応を行なうことができる。

以上の各方法ではアルミニウム源およびマグネシウム源の一方又は両方を懸濁液として反応させるが、アルミニウム塩及びマグネシウム塩の溶液と、これらとはほぼ当量又は当量以上の苛性アルカリもしくは炭酸アルカリを用いて、ハイドロタルサ

7

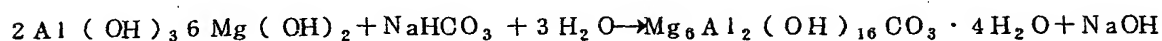
8

イトを生成させることもできる。苛性アルカリの ☆  
みを用いた場合は反応液中に炭酸ガスを通じ、又は  
は炭酸根を共存せしめることが必要である。苛性  
アルカリの1部または全部を炭酸アルカリで置き  
かえた場合は、反応懸濁液のpHが10付近にな 5  
るようにアルカリ液を加えれば、アルミニウム  
及びマグネシウム塩の損失が少ない。

溶液反応によるハイドロタルサイトの生成法と  
しては、このほかアルミン酸アルカリを用いる方  
法もある。すなわちアルミン酸アルカリ溶液と可 10  
溶性マグネシウム塩溶液とを混合反応させる。こ  
の場合炭酸ガス吹き込みの時期は反応中でも反応  
後でもよい。またアルミン酸アルカリ溶液中に、  
あらかじめ炭酸ガス又は炭酸塩を溶解させておい  
てもよい。アルミン酸アルカリ溶液中のアルカリ 15  
の量はマグネシウム塩とはほぼ当量となるようにす  
ることが望ましい。

次ぎにASTMカードによる従来のハイドロタル  
サイトと本発明によつて得られる生成物との比較  
を示す。なおdは面間隔である。 20

ASTMカードによるハイ ドロタルサイト	本発明によ る生成物
d A°	d A°
7.69	7.75 ☆



	実測値%	計算値%
MgO	6.05	6.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00	1.00
CO <sub>2</sub>	1.42	1.00
制酸度	279ml	

注) 制酸度とは製品1gの中和に要する0.1N  
塩酸のml数

#### \* 実施例 2

30 アルミナとして51g(0.5モル)及び重炭酸  
ソーダとして75.5g(0.9モル)を含む水酸化  
アルミニウム・炭酸ナトリウム複合体の水性懸  
濁液に酸化マグネシウム122g(3モル)を加  
え、3.5ℓの懸濁液とし、攪拌しつつ85℃で2  
35 時間加熱し、濾過、水洗乾燥して製品330gを  
得る。反応式と製品の分析値及び制酸度は次の  
とおりである。

\*



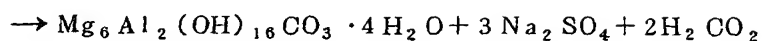
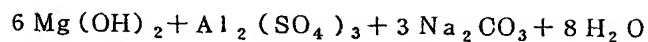
MgO 6.00, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.00, CO<sub>2</sub> 1.16、制  
酸度 269ml。

#### 実施例 3

アルミナとして17gに相当する硫酸アルミニ  
ウムを1ℓ溶液とし、炭酸ソーダ106gを1ℓ 45

溶液とし、水酸化マグネシウム60gを0.4ℓの  
水に懸濁させた液上に定流量で攪拌しつつ注加す  
る。その後懸濁液を硫酸根が認められなくなるま  
で水洗し、再び水に懸濁させ、85℃で3時間加  
熱したのち、脱水乾燥して製品10gを得る。反

応式と製品の分析値及び制酸度は次のとおりである。



MgO 6.00,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.00, 1.17、制酸度  
272 ml。

#### 実施例 4

アルミナ 25.5 g に相当する水酸化アルミニウムに苛性ソーダ 120 g の水溶液を加え、1 ℓ に 10 攪拌溶解し、これと酸化マグネシウムとして 60.5 g に相当する 3 ℓ の塩化マグネシウム溶液とを攪拌混合し、その際炭酸ガスを導入しつつ反応させる。反応後沈殿物を濾過、水洗、乾燥して 160 g の製品を得る。その分析値及び制酸度は 15 次のとおりである。MgO 5.85,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.00,

$\text{CO}_2$  1.04、制酸度 280 ml。

#### 特許請求の範囲

1 アルミニウム源としての水酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウム・炭酸アルカリ複合体あるいは反応に際してこれらを生成する物質と、マグネシウム源としての酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム又は炭酸マグネシウムあるいは反応に際してこれらを生成する物質とを混合して加熱反応せしめ、その際  $\text{CO}_2$  を含まない原料を用いた場合は炭酸ガス又は炭酸塩を添加することを特徴とする、ハイドロタルサイトの製法。